

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年7月28日 (28.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/068674 A1

(51) 国際特許分類: C22C 38/00, 38/58, C21D 6/00, 8/00, G21C 3/07, 13/08, G21D 1/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000274

(22) 国際出願日: 2005年1月13日 (13.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-004928 2004年1月13日 (13.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目1番5号 Tokyo (JP). 東京電力株式会社 (THE TOKYO ELECTRIC POWER COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008560 東京都千代田区内幸町一丁目1番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂口康弘 (SAKAGUCHI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒6768686 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号三菱重工業株式会社高砂研究所内 Hyogo (JP). 岩村俊彦 (IWAMURA, Toshihiko) [JP/JP]; 〒6768686 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号三菱重工業株式会社高砂研究所内 Hyogo (JP). 金崎宏 (KANESAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6768686 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号三菱重工業株式会社高砂研究所内 Hyogo (JP). 三牧英仁 (MIMAKI, Eiji) [JP/JP]; 〒6528585 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号三菱重工業株式会社神戸造船所内 Hyogo (JP). 種池正樹 (TANEIKE, Masaki) [JP/JP]; 〒6768686 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目

1番1号三菱重工業株式会社高砂研究所内 Hyogo (JP). 鈴木俊一 (SUZUKI, Shunichi) [JP/JP]; 〒1008560 東京都千代田区内幸町一丁目1番3号東京電力株式会社内 Tokyo (JP). 高守謙郎 (TAKAMORI, Kenrou) [JP/JP]; 〒1008560 東京都千代田区内幸町一丁目1番3号東京電力株式会社内 Tokyo (JP). 大木 俊 (OOKI, Suguru) [JP/JP]; 〒1008560 東京都千代田区内幸町一丁目1番3号東京電力株式会社内 Tokyo (JP). 穴原直樹 (ANAHARA, Naoki) [JP/JP]; 〒1008560 東京都千代田区内幸町一丁目1番3号東京電力株式会社内 Tokyo (JP). 平沼巨樹 (HIRANUMA, Naoki) [JP/JP]; 〒1008560 東京都千代田区内幸町一丁目1番3号東京電力株式会社内 Tokyo (JP). 米澤利夫 (YONEZAWA, Toshio) [JP/JP]; 〒6760008 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目8番19号高菱エンジニアリング株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 奥山尚一, 外 (OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂3丁目2番12号赤坂ノアビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: AUSTENITIC STAINLESS STEEL, METHOD FOR PRODUCING SAME AND STRUCTURE USING SAME

(54) 発明の名称: オーステナイト系ステンレス鋼及びその製造方法並びにそれを用いた構造物

(57) Abstract: Disclosed is an austenitic stainless steel with excellent stress corrosion cracking resistance which is characterized by consisting of, in weight%, C: 0.030% or less, Si: 0.1% or less, Mn: 2.0% or less, P: 0.03% or less, S: 0.002% or less, Ni: 11-26%, Cr: 17-30%, Mo: 3% or less, N: 0.01% or less and the balance of Fe and unavoidable impurities. Also disclosed is a method for producing an austenitic stainless steel wherein a piece of the above-described austenitic stainless steel is subjected to a solution treatment at 1,000-1,150°C. Further disclosed are piping and reactor internal structures for nuclear reactors which employ the austenitic stainless steel.

(57) 要約: 重量%で、C: 0.030%以下、Si: 0.1%以下、Mn: 2.0%以下、P: 0.03%以下、S: 0.002%以下、Ni: 11%~26%、Cr: 17%~30%、Mo: 3%以下、N: 0.01%以下、を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼、並びに、該オーステナイト系ステンレス鋼からなる鋼片に、1000°C~1150°Cで溶体化処理を施すオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法、並びに、これらオーステナイト系ステンレス鋼を適用した原子炉の配管及び炉内構造物。

WO 2005/068674 A1

WO 2005/068674 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
一 国際調査報告書

明 細 書

オーステナイト系ステンレス鋼及びその製造方法並びにそれを用いた構造物

技術分野

[0001] 本発明は、耐応力腐食割れ性に優れた、オーステナイト系ステンレス鋼及びその製造方法並びにそれを用いた構造に関する。

背景技術

[0002] Mo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼は、鋭敏化し難く、Moを含まないオーステナイト系ステンレス鋼に比べて高温高压水下での耐応力腐食割れ性に優れていることから、原子炉の配管や炉内構造物の構成材料に多用されてきた。

しかしながら、近年、Mo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼は、鋭敏化を生じていなくても、グラインダー加工や、溶接熱歪により硬化した領域から応力腐食割れを発生し、粒界応力腐食割れとして進展することが明らかとなった。このような事象は従来検討されてこなかった新事象であり、対策として耐応力腐食割れ性に優れたステンレス鋼の開発が緊急の課題となっていた。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明者らは、上記問題点に鑑み、鋭敏化し難い、Mo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の欠点である、グラインダー加工や溶接熱歪により硬化した領域からの応力腐食割れ発生を生じ難くし、万が一応力腐食割れを発生しても応力腐食割れ亀裂伝播し難くなるようにし、原子炉の配管や炉内構造物の構成材料として長期間使用できるオーステナイト系ステンレス鋼及びその製造方法を開発すべく、鋭意検討した。

[0004] 上記の目的を達成するために、多くの実験を試みた結果、従来、Mo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼では、鋭敏化防止の観点からC量を低下させているが、それにより降伏強さや引張強さなどの強度レベルが低下することから、所定の強度レベルを保持する為にNを0.08〜0.15%程度添加してきた。しかしながら、このNは

オーステナイト結晶母相に固溶している場合はオーステナイトの積層欠陥エネルギーを低下させ、加工硬化し易くなり、また、熱が加わるとCr窒化物を析出し、オーステナイト結晶母相中のCr量を低下させ、耐食性を低下させることが考えられる。

課題を解決するための手段

- [0005] そこで、本発明者らは、オーステナイトの積層欠陥エネルギーを高くすべくN量を、さらにそれに加えてSi量を系統的に変化させた各種のMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼を試作し、高温高圧水中で応力腐食割れ試験を行い比較検討した。その結果、N量が0.01%以下かつSi量が0.1%以下ではオーステナイト母相は加工硬化し難く、冷間加工材の耐応力腐食割れ性が著しく向上することを見出した。
- [0006] また、応力腐食割れ発生寿命を向上させるべく、また、N量、Si量を低減したことにより降伏強さや引張強さなどの強度が不足することのないよう、Cr含有量を増し、C量、N量を低減したことによりオーステナイトの安定性が不足することのないようにNiを増したMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼を試作し、高温高圧水中で応力腐食割れ試験を行い比較検討した。その結果、耐応力腐食割れ性が著しく向上した。
- [0007] さらに、Ca含有量及びMg含有量をそれぞれ0.001%以下に抑えたり、Zr、B、Hfのいずれかを添加したMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼、及び(Cr当量)－(Ni当量)を－5～＋7%に制御したMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼、ならびに結晶粒界にM₂₃C₆なるオーステナイト結晶母相と整合析出したCr炭化物を析出させたMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼では、高温高圧水での粒界応力腐食割れ進展速度を著しく低減させることができることを見出した。なお、(Cr当量)－(Ni当量)を－5～＋7%に制御し、かつ／又はCr当量／Ni当量を0.7～1.4に制御したMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼でも高温高圧水での粒界応力腐食割れ進展速度を著しく低減させることができることを見出した。

さらに、下式(1)によって算出される積層欠陥エネルギー(SFE)：

$$\text{SFE}(\text{mJ}/\text{m}^2) = 25.7 + 6.2 \times \text{Ni} + 410 \times \text{C} - 0.9 \times \text{Cr} - 77 \times \text{N} - 13 \times \text{Si} - 1.2 \times \text{Mn} \quad \cdots (1)$$

が100(mJ/m²)以上である場合、又はこのような条件を満たしつつ、(Cr当量)－(Ni当量)を－5～＋7%に制御し、かつ／又はCr当量／Ni当量を0.7～1.4に制御し

たMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼で高温高圧水での粒界応力腐食割れ進展速度をより著しく低減させることができることを見出した。

- [0008] これらにより、Mo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の加工歪や溶接熱歪による硬化に起因した応力腐食割れ発生を防止し、万が一応力腐食割れが発生しても亀裂が進展しにくいMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼を得ることができることを知見した。

本発明は、かかる見地より完成されたものである。

- [0009] すなわち、本発明は、重量%で、C:0.030%以下、Si:0.1%以下好ましくは0.02%以下、Mn:2.0%以下、P:0.03%以下、S:0.002%以下好ましくは0.001%以下、Ni:11%～26%、Cr:17%～30%、Mo:3%以下、N:0.01%以下、を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を提供するものである。

- [0010] また、本発明は、重量%で、C:0.030%以下、Si:0.1%以下好ましくは0.02%以下、Mn:2.0%以下、P:0.03%以下、S:0.002%以下好ましくは0.001%以下、Ni:11%～26%、Cr:17%～30%、Mo:3%以下、N:0.01%以下、Ca:0.001%以下、Mg:0.001%以下、O:0.004%以下好ましくは0.001%以下を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を提供するものである。

- [0011] また、本発明は、重量%で、C:0.030%以下、Si:0.1%以下好ましくは0.02%以下、Mn:2.0%以下、P:0.03%以下、S:0.002%以下好ましくは0.001%以下、Ni:11%～26%、Cr:17%～30%、Mo:3%以下、N:0.01%以下、Ca:0.001%以下、Mg:0.001%以下、O:0.004%以下好ましくは0.001%以下を含有し、さらに、Zr、B又はHfのいずれか1つ以上を0.01%以下で含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を提供するものである。

- [0012] さらに、本発明は、上記いずれかの耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼において、

(Cr当量)－(Ni当量)が-5%～+7%の範囲内になることを特徴とする耐応力腐

食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を提供するものである。(Cr当量)－(Ni当量)は0%が望ましい。

[0013] ここでCr当量とは、例えば

Cr当量＝[%Cr]＋[%Mo]＋1.5x[%Si]＋0.5x[%Nb]、(何れも重量%)

若しくは、

Cr当量＝[%Cr]＋1.37x[%Mo]＋1.5x[%Si]＋3x[%Ti]＋2x[%Nb]、(何れも重量%)

などで与えられる。

また、Ni当量とは、例えば

Ni当量＝[%Ni]＋30x[%C]＋30x[%N]＋0.5x[%Mn]、(何れも重量%)

若しくは、

Ni当量＝[%Ni]＋22x[%C]＋14.2x[%N]＋0.31x[%Mn]＋[%Cu]、(何れも重量%)

などで与えられる。

[0014] またさらに、本発明は、上記いずれかの耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼において、

Cr当量／Ni当量を0.7－1.4としたことを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を提供するものである。

[0015] またさらに、本発明は、上記いずれかの耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼において、下式(1)によって算出される積層欠陥エネルギー(SFE)：

$$\text{SFE}(\text{mJ}/\text{m}^2) = 25.7 + 6.2 \times \text{Ni} + 410 \times \text{C} - 0.9 \times \text{Cr} - 77 \times \text{N} - 13 \times \text{Si} - 1.2 \times \text{Mn} \cdots (1)$$

が100(mJ/m²)以上であることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を提供するものである。

[0016] 加えて、本発明は、上記いずれかのオーステナイト系ステンレス鋼からなる鋼片(鋼板、鍛鋼品又は鋼管)に、1000℃－1150℃で溶体化処理を施すことを特徴とするステンレス鋼の製造方法を提供するものである。そして、さらに、本発明は、上記いずれかのオーステナイト系ステンレス鋼からなる鋼片(鋼板、鍛鋼品又は鋼管)に、1000℃－1150℃で溶体化処理後、10－30%の冷間加工を施し、その後に600℃－8

00℃で1～50時間の炭化物粒界析出熱処理を施すことを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法を提供するものである。

- [0017] 上記いずれのオーステナイト系ステンレス鋼についても、例えば原子炉用の配管又は炉内構造物のような原子炉部材用オーステナイト系ステンレス鋼として特に好適に用いることができる。また、上記製造方法により得られたステンレス鋼も、原子炉部材用オーステナイト系ステンレス鋼として原子炉用の配管又は炉内構造物の構成材料として好適に用いることができる。

発明の効果

- [0018] 以上説明したように、本発明のMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼は、鋭敏化し難く、耐応力腐食割れ性に優れ、万が一応力腐食割れが発生しても応力腐食割れ亀裂伝播し難く、原子炉構成部材の一部である原子炉の配管や炉内構造物に適用することによって、これら原子炉構成部材が長期間使用できる。

すなわち、本発明のMo含有低炭素オーステナイト系ステンレス鋼では、N量、Si量の適正化を図ることにより、応力腐食割れの原因となる加工歪や溶接熱影響歪による硬化を抑制することができる。また、Cr量、Ni量の適正化を図り、Cr当量、Ni当量を適正化することにより、応力腐食割れ発生寿命が向上する。さらに、結晶粒界を弱化するCa量、Mg量などの適正化を図り、さらに結晶粒界を強化するZr又はB又はHfを添加し、又は結晶粒界にCr炭化物を結晶母相と整合析出させて、粒界応力腐食割れ伝播がし難くした。加えて、本発明の製造方法では、1000℃～1150℃で溶体化処理後、10～30%の冷間加工を施し、その後600℃～800℃で1～50時間の析出処理を施すことにより、結晶粒界にCr炭化物を結晶母相と整合析出させることができる。

以下、本発明を実施の形態によって詳細に説明するが、本発明はこれらの実施の形態によって何ら限定されるものではない。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]実施例において作成した短冊状の試験片を(a)に示す。(a)表面をエメリーペーパーで研磨後、(b)に示す治具に取り付け、応力腐食割れ試験に供試した。

[図2]実施例で用いた応力腐食割れ試験用循環式オートクレーブのシステムの構成

を示す図である。

[図3]Cr量に対する応力腐食割れ長さをプロットした図であり、最大き裂長さをプロットした図である。

[図4]Si量に対する応力腐食割れ長さをプロットした図であり、最大き裂長さをプロットした図である。

[図5]N量に対する応力腐食割れ長さをプロットした図であり、(最大き裂長さをプロットした図である。

[図6](Cr当量)－(Ni当量)に対する応力腐食割れ長さをプロットした図であり、最大き裂長さをプロットした図である。

[図7]Cr当量／Ni当量に対する応力腐食割れ長さをプロットした図であり、最大亀裂長さをプロットした図である。

[図8]積層欠陥エネルギーに対する応力腐食割れ長さをプロットした図であり、最大き裂長さをプロットした図である。

[図9]実施例で用いた応力腐食割れ亀裂伝播試験用CT試験片形状を示す図である。

[図10]実施例で用いた応力腐食割れ亀裂伝播試験用循環式オートクレーブのシステムの構成を示す図である。

[図11]Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ亀裂伝播速度に及ぼすZr添加、B添加、Hf添加、粒界炭化物析出処理の影響を示すグラフである。

[図12](a) 沸騰水型原子炉及び(b) 加圧水型原子炉の要部説明図である。

[図13]図12で示す原子炉の内部構成を示す縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、C、Si、Mn、P、S、Ni、Cr、Mo、N、の含有量が重量％で規定されており、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなるものである。

以下、合金中の各元素の役割について説明する。

Cはオーステナイト系ステンレス鋼において、所定の強度を得る為に、またオーステナイトを安定化させる為に不可欠の元素であるが、400℃～900℃で加熱されたり、

この温度域を徐冷するとCr炭化物を結晶粒界に析出し、その析出物の周辺ではCr欠乏層を生じて、粒界が腐食に敏感となる鋭敏化を生じることが良く知られており、この鋭敏化を抑制する為にC量を0.03%以下にすることが一般的に成されている。

- [0021] C量を0.03%以下にすると、強度が不足し、またオーステナイトの安定性が不足することから、従来はCと同様にオーステナイト系ステンレス鋼の強度を得、オーステナイトを安定化させる為に重要な元素であるNを添加して強度を確保し、オーステナイトを安定化させることが成されてきた。しかし、発明者らはN量を増すと加工歪や熱歪が加わった際に硬化し易くなり、また熱影響を受けるとCr窒化物を析出し、結晶母相中のCr含有量が低下し、かえって応力腐食割れを生じやすくなることに着目した。そして従来の常識を破り、本発明では、N量を低減することにし、工業的に安定して下げられるレベルまで低減することが望ましいと考え、N量は0.01%以下とした。

オーステナイト系ステンレス鋼の製造過程において、Siは脱酸材として重要な役割を果たしており、通常0.5%程度含まれている。しかし、この0.5%程度のSi量が、加工歪や熱歪が加わった際に硬化し易くすることに発明者らは着目し、本発明では、Si量も工業的に安定して低減できる範囲で極力低減することが望ましいと考え、0.1%以下好ましくは0.02%以下とした。

- [0022] Cr、Moはオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を保持する上で極めて重要な元素として知られているが、Cr、Moはフェライト生成元素であり、Cr、Mo量をあまり高くすると、オーステナイトの安定性が悪くなり、また、オーステナイト系ステンレス鋼の延性を低くし、加工性を劣化させることが知られている。そこで従来はCr、Mo量は極度に高くしないようにされてきている。これに対して本発明者らは、耐応力腐食割れ性向上の為にC、N、Si量を極力低くしたが、これにより同時にオーステナイト系ステンレス鋼の延性を増すこともでき、Cr、Mo量を増し、C、N量を極力低くすることでオーステナイトの安定性が悪くなる問題に対しては、Ni、Mn量を増してオーステナイトの安定性を保持することに成功した。

また、前記したC、N量を極力低減することによって所定の強度レベルが不足する問題に対しては、このC、N、Si、Ni、Cr、Mo、Mn量のバランスを測ることにより解決した。

[0023] オーステナイト系ステンレス鋼の製鋼プロセスで、脱硫の為にCaFやCaOや金属Caを一般には用いるが、その時のCaが鋼中に残存する。このCaは時折、結晶粒界に偏析することが知られており、耐粒界腐食性を低下させることが心配される。そこで、本発明では厳選した原材料を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼の製鋼プロセスで、脱硫の為にCaFやCaOや金属Caを極力用いないようにし、Caが結晶粒界に偏析することを防止することが好ましい。

また、ごく稀ではあるが、Mgは熱間加工性を向上させるために、オーステナイト系ステンレス鋼に添加することがある。しかし、このMgも結晶粒界に偏析することが知られており、耐粒界腐食性を低下させることが心配される。そこで、本発明では、このMgも厳選した原材料を用いて、極力混入しないように少なくし、耐粒界腐食性を低下させないことが好ましい。

ZrやBやHfは結晶粒界に偏析する元素としてよく知られており、その偏析により、従来粒界腐食されやすくなるとして、またB、Hfは中性子照射を受けると核変換を生じたり、中性子吸収断面積大きいなどの理由から、原子力用の耐食オーステナイト系ステンレス鋼では用いてはいけない元素とされてきた。しかし本発明では、C、N、Si量を極力低減したオーステナイト系ステンレス鋼とすることにより、ZrやBやHfを0.01%以下の少量を添加してもオーステナイト系ステンレス鋼の耐粒界腐食性を低下させることなく、高温高压水中での応力腐食割れ亀裂伝播速度を大幅に低減させることができる。

[0024] オーステナイト系ステンレス鋼は一般には、鋭敏化を避けて溶体化処理のままで用いられる。しかし、本発明者らはオーステナイト系ステンレス鋼の結晶粒界に結晶母相と整合析出したCr炭化物を析出させると、高温高压水中での応力腐食割れ伝播速度を大幅に低減させることができることを知見した。よって本発明の製造方法では、この結晶母相と整合析出したCr炭化物を積極的に析出させる為に、溶体化処理後10～30%の冷間加工を施した後に600～800℃で1～50時間のCr炭化物析出処理を施すことが好ましい。

[0025] 上記オーステナイト系ステンレス鋼については、例えば原子炉用の配管又は炉内構造材として特に好適に用いることができる。また、上記製造方法により得られたステ

ンレス鋼も、原子炉用の配管又は炉内構造物の構成材料として好適に用いることができる。以下、具体的な態様について図面を用いて説明する。

図12(a) (b)は、それぞれ沸騰水型原子炉及び加圧水型原子炉の要部説明図であり、図13(a) (b)は、図12で示すそれぞれの原子炉の内部構造を示す縦断面図である。

[0026] 図13において、原子炉圧力容器40内には核反応を生じるための燃料集合体(燃料棒)41が炉心シュラウド42の内側に設置され、燃料集合体41の下部もしくは上部には制御棒案内管又は制御棒駆動機構44等が設置されている。そして、これらの機器は炉心支持板45及び燃料支持金具等により固定されている。さらに、燃料集合体41の最上部は上部支持板47により固定されている。

[0027] 図12、図13の(a)に示す沸騰水型原子炉では、炉心上部に燃料集合体41で沸騰して発生した気液二相流から蒸気のみを取り出すために、気水分離器48、さらに、その上部には蒸気乾燥器49が設置されており、また、主蒸気-給水系統とは別にジェットポンプ50と再循環ポンプ51とを組合せた外部再循環回路52を構成している。

また、図12、図13の(b)に示す加圧水型原子炉では、燃料集合体41で高温となった熱水は、高温側配管53にて蒸気発生器54へ供給され、蒸気発生器54にて熱交換され低温となって一次冷却材ポンプ55を介して低温側配管56にて原子炉圧力容器40内へ戻される構成となっている。また、低温側配管56と高温側配管53は、開閉弁58を有するバイパス配管59を介して接続されている。

[0028] 前述した原子炉の各系統や循環回路等を構成する各種配管及びポンプ等の構成部材、あるいは炉心シュラウド42、炉心支持板45、燃料支持金具、上部支持板47等の炉内構造物を本発明のオーステナイト系ステンレス鋼によって作製することによって、高温高圧水環境下においても、応力腐食割れが発生し難く、長時間使用できることとなる。また、万が一応力腐食割れが発生したとしても応力腐食割れ亀裂伝搬がし難いので、原子力プラントの安全性と信頼性向上に顕著な効果が得られる。

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものでない。

実施例

[0029] 表1に、従来のSUS 316L(比較材1)、原子力用材料として広く使われている316NG(比較材2)、並びに、本発明の化学成分(含有量は何れも重量%)を有する試作材1~28の組成を示す。

表2に、表1に示した各試作材の加工・熱処理条件を示す。

[0030] [表1]

表1 試験溶解材目標化学組成、溶解方法、加工・熱処理方法

材料番号	目的	化学成分(Wt%)											Ni当量	Cr当量
		C	N	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	その他			
比較例1	従来材 (SUS316L)	≤0.030	-	≤1.0	≤2.0	≤0.045	≤0.030	12.0~15.0	16.00~18.00	2.00~3.00	-	-	-	-
比較例2	従来材 (316NG)	≤0.030	0.08~0.15	≤1.0	≤2.0	≤0.045	≤0.030	12.0~15.0	16.00~18.00	2.00~3.00	-	-	-	-
試作材1	SUS316L 試作材	0.0191	0.03	0.52	0.83	0.023	0.002	12.4	16.4	2.32	-	14.3	19.5	-
試作材2	316NG試作材	0.0192	0.095	0.53	0.84	0.024	0.001	12.5	16.5	2.31	-	16.3	19.6	-
試作材3	Cr量、SFEの影響	0.0191	0.087	0.51	0.81	0.026	0.001	12.3	18.1	2.33	-	15.9	21.2	-
試作材4	Cr量、SFEの影響	0.0194	0.101	0.54	0.82	0.025	0.001	12.2	20.2	2.34	-	16.2	23.4	-
試作材5	Cr量、SFEの影響	0.0193	0.095	0.55	0.83	0.023	0.001	12.4	25.3	2.30	-	16.2	28.4	-
試作材6	Cr当量、Ni当量、SFEの影響	0.0195	0.102	0.52	0.88	0.022	0.002	19.1	25.2	2.31	-	23.2	28.3	-
試作材7	Cr当量、Ni当量、SFEの影響	0.0193	0.101	0.53	0.82	0.021	0.001	15.2	23.4	2.32	-	19.2	26.5	-
試作材8	Si量、SFEの影響	0.0192	0.102	0.22	0.81	0.025	0.001	12.5	16.5	2.33	-	16.5	19.2	-
試作材9	Si量、SFEの影響	0.0194	0.101	0.10	0.83	0.022	0.002	12.4	16.4	2.34	-	16.4	18.9	-
試作材10	Si量、SFEの影響	0.0195	0.101	≤0.02	0.82	0.024	0.001	12.3	16.7	2.32	-	16.3	19.1	-
試作材11	微量元素の影響	0.0193	0.095	0.53	0.81	0.026	0.002	12.2	16.8	2.31	0.02Mg	16.0	19.9	-
試作材12	微量元素の影響	0.0194	0.101	0.52	0.82	0.027	0.001	12.5	16.1	2.33	0.009Zr	16.5	19.2	-
試作材13	微量元素の影響	0.0192	0.102	0.51	0.84	0.026	0.002	12.5	16.3	2.32	0.005Ca	16.6	19.4	-
試作材14	微量元素の影響	0.0193	0.103	0.53	0.82	0.025	0.001	12.6	16.4	2.31	0.006O	16.7	19.5	-
試作材15	微量元素の影響	0.0192	0.102	0.52	0.81	0.022	0.002	12.7	16.5	2.33	0.009B	16.7	19.6	-
試作材16	微量元素の影響	0.0191	0.101	0.54	0.83	0.023	0.001	12.8	16.7	2.32	0.20Al	16.8	19.8	-
試作材17	微量元素の影響	0.0194	0.102	0.52	0.81	0.026	0.002	12.9	16.4	2.33	0.20Ti	16.9	19.5	-
試作材18	微量元素の影響	0.0193	0.103	0.53	0.83	0.024	0.001	12.3	16.5	2.31	0.20V	16.4	19.6	-
試作材19	微量元素の影響	0.0192	0.095	0.51	0.85	0.025	0.002	12.5	16.3	2.34	0.009Hf	16.4	19.4	-
試作材20	Ni当量、Cr当量、SFEの影響	0.0191	0.098	0.50	0.82	0.026	0.001	15.0	16.4	2.32	-	18.9	19.5	-
試作材21	Ni当量、Cr当量、SFEの影響	0.0193	0.003	≤0.02	0.81	0.025	0.002	11.0	18.2	2.31	-	12.1	20.5	-
試作材22	Ni当量、Cr当量、SFEの影響	0.0194	0.101	0.52	2.0	0.023	0.001	10.1	16.3	2.33	-	14.7	19.4	-
試作材23	Ni当量、Cr当量、SFEの影響	0.0191	0.102	0.53	≤0.03	0.022	0.002	12.5	16.4	2.32	-	16.1	19.5	-
試作材24	Mo量、SFEの影響	0.0193	0.102	0.51	0.83	0.024	0.001	12.6	16.5	1.01	-	16.7	18.3	-
試作材25	Ni当量、Cr当量、Mo量、SFEの影響	0.0192	0.003	≤0.02	0.81	0.025	0.001	15.1	23.2	1.03	-	16.2	24.3	-
試作材26	Ni当量、Cr当量、SFEの影響	0.0191	0.003	≤0.02	0.85	0.026	0.001	25.2	23.1	2.34	-	26.3	25.5	-
試作材27	Ni当量、Cr当量、SFEの影響	0.0194	0.003	≤0.02	0.82	0.028	0.001	20.1	25.1	2.33	-	21.2	27.5	-
試作材28	SFEの影響	0.0194	0.003	0.52	0.81	0.027	0.001	12.5	16.4	2.32	-	13.6	19.5	-

[0031] [表2]

表 2 加工・熱処理条件

	熱間加工	溶体化処理	冷間加工	析出処理
条件 1	950℃～1250℃で加工率 20%以上	1000℃～1150℃で 30 分/ 25mm 以上保持後水冷		
条件 2	950℃～1250℃で加工率 20%以上	1000℃～1150℃で 30 分/ 25mm 以上保持後水冷	室温～250℃で 10～30% の加工	600℃～800℃で 1～50 時 間の熱処理後空冷

[0032] 表1に示した試作材1〜28について、2mm厚さ×20mm巾×50mm長さの短冊状試験片を加工し、JIS G0575の「ステンレス鋼の硫酸・硫酸銅腐食試験方法」に基づき連続16時間の沸騰試験を行い、曲げ半径1mmで曲げ試験を行い割れの有無を調べた。その結果を表3に示す。

[0033] [表3]

表 3 硫酸・硫酸銅腐食試験後の曲げ試験結果

材料番号	曲げ試験結果	材料番号	曲げ試験結果	材料番号	曲げ試験結果	材料番号	曲げ試験結果
試験材 1	○	試験材 8	○	試験材 15	○	試験材 22	○
試験材 2	○	試験材 9	○	試験材 16	○	試験材 23	○
試験材 3	○	試験材 10	○	試験材 17	○	試験材 24	○
試験材 4	○	試験材 11	○	試験材 18	○	試験材 25	○
試験材 5	○	試験材 12	○	試験材 19	○	試験材 26	○
試験材 6	○	試験材 13	○	試験材 20	○	試験材 27	○
試験材 7	○	試験材 14	○	試験材 21	○	試験材 28	○

○：割れなし

[0034] 表1に示した試作材から図1に示す形状の試験片に加工した。これらの試験片を図

2に示すオートクレーブ中で表4に示す試験条件で、3,000時間の応力腐食割れ発生試験を行った。図2に示す応力腐食割れ試験用循環式オートクレーブでは、補給水タンク11で水質を調整し、 N_2 ガスで脱気後、高圧定量ポンプ12により予熱器15を通じて試験容器19であるオートクレーブに高温高圧水を送り、一部を循環させる。予熱器15の前段では、冷却器16を接続する再生熱交換器14が設けられている。試験容器19は電気炉18に覆われている。

図3～8に、各成分元素(Cr, Si, N)の量、(Cr当量)－(Ni当量)、Cr当量／Ni当量又は積層欠陥エネルギーに対して、最大き裂長さをプロットした結果の概略を示す。

- [0035] 図3は、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼすCr量の影響を示す。Cr量が増すにつれ、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上した。
- [0036] 図4は、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼすSi量の影響を示す。Si量を低減すればするほど、応力腐食割れ長さは小さくなり、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上した。
- [0037] 図5は、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼすN量の影響を示す。N量が減少すればするほど、応力腐食割れ長さは小さくなり、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上した。
- [0038] 図6は、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼす(Cr当量)－(Ni当量)の影響を示す。(Cr当量)－(Ni当量)が増すにつれ、応力腐食割れ長さは小さくなり、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上した。但し、特定の値で飽和し、それ以上増大するとまた耐応力腐食割れ性が低下した。
- [0039] 図7は、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼすCr当量／Ni当量の影響を示す。Cr当量／Ni当量が減少すればするほど、応力腐食割れ長さは小さくなり、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上した。
- [0040] 図8は、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性に及ぼす積層

欠陥エネルギー[下式(1)で計算した値]の影響を示す(最大き裂長さ)。

$$\text{SFE}(\text{mJ}/\text{m}^2) = 25.7 + 6.2 \times \text{Ni} + 410 \times \text{C} - 0.9 \times \text{Cr} - 77 \times \text{N} - 13 \times \text{Si} - 1.2 \times \text{Mn} \dots (1)$$

積層欠陥エネルギーが増すにつれ、応力腐食割れ長さは小さくなり、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上した。特に、積層欠陥エネルギーが $100(\text{mJ}/\text{m}^2)$ 以上である場合には、特に優れた特性を備えることが了解された。

[0041] [表4]

表4 試験条件

項目	単位	試験条件
腐食電位	mV	200 H ₂ O ₂ 濃度、溶存酸素濃度により調整
伝導度	$\mu \text{ S/cm}$	0.3
pH(25℃)		6.5
温度	℃	288
Cl 濃度	Ppb	20

[0042] 本発明に従い、Cr量としては17%以上望ましくは20%以上、N量は0.01%以下、Si量は0.1%以下好ましくは0.02%以下の合金であれば、応力腐食割れ発生が大幅に長寿命側に移ることが判明した。

[0043] さらに表1に示した試作材から、図9に示す形状の試験片に加工した。これらの試験片を図10に示すオートクレーブ中で表5に示す試験条件にて、応力腐食割れ亀裂伝播試験を実施した。図10に示す応力腐食割れ亀裂伝播試験用循環式オートクレーブでは、補給水タンク30で水質を調整し、N₂ガスで脱気後、高圧定量ポンプ(補給水ポンプ)31により予熱器34を通じて試験容器35であるオートクレーブに高温高圧水を送り、一部を循環させる。予熱器34の前段では、冷却器33を接続する再生熱交換器32が設けられている。試験容器35近傍には、ヒーター36が設置されている。

図11には、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ亀裂伝播速度に及ぼすZr添加、B添加、Hf添加、粒界炭化物析出処理の影響を調べるため、試

作材12、15、19及び炭化物析出材の結果を従来材(316NG)とともに示す。Zr添加、B添加、Hf添加、粒界炭化物析出処理などを施すと、従来材に比べて、応力腐食割れ亀裂伝播速度は小さくなり、Mo含有オーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性は向上したことが判明した。

[0044] [表5]

表 5 試験条件

	項目	単位	試験条件
水質条件	腐食電位	mV	200 H ₂ O ₂ 濃度、溶存酸素濃度により調整
	伝導度	μ S/cm	0.3
	pH(25℃)		6.5
	温度	℃	288
	Cl 濃度	Ppb	20
	H ₂ O ₂ 濃度	ppm	
応力負荷条件	波形		台形波
	除負荷率		30% (R=0.7)
	最大負荷応力での保持時間	時間	30

産業上の利用可能性

[0045] 本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、鋭敏化し難く、耐応力腐食割れ性に優れ、万が一応力腐食割れが発生しても応力腐食割れ亀裂伝播し難いので、高温高圧水環境下で稼動する原子炉の各種配管や炉内構造物の構成材料として特に好適であり、原子力プラントの安全性と信頼性向上の観点から、産業上の意義は極めて大きい。

請求の範囲

- [1] 重量%で、C:0.030%以下、
Si:0.1%以下、
Mn:2.0%以下、
P:0.03%以下、
S:0.002%以下、
Ni:11%～26%、
Cr:17%～30%、
Mo:3%以下、及び
N:0.01%以下

を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

- [2] 重量%で、C:0.030%以下、
Si:0.1%以下、
Mn:2.0%以下、
P:0.03%以下、
S:0.002%以下、
Ni:11%～26%、
Cr:17%～30%、
Mo:3%以下、
N:0.01%以下、
Ca:0.001%以下、
Mg:0.001%以下、及び
O:0.004%以下

を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

- [3] 重量%で、C:0.030%以下、
Si:0.1%以下、

Mn:2.0%以下、
P:0.03%以下、
S:0.002%以下、
Ni:11%～26%、
Cr:17%～30%、
Mo:3%以下、
N:0.01%以下、
Ca:0.001%以下、
Mg:0.001%以下、O:0.004%以下、及び
Zr, B又はHfのいずれか1つ以上を0.01%以下

を含有し、残部が実質的にFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

- [4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼において、

(Cr当量)－(Ni当量)が-5%～+7%の範囲内になることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

- [5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼において、

Cr当量/Ni当量を0.7～1.4としたことを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

- [6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼において、下式(1)によって算出される積層欠陥エネルギー(SFE)：

$$\text{SFE}(\text{mJ}/\text{m}^2)=25.7+6.2\times\text{Ni}+410\times\text{C}-0.9\times\text{Cr}-77\times\text{N}-13\times\text{Si}-1.2\times\text{Mn} \cdots(1)$$

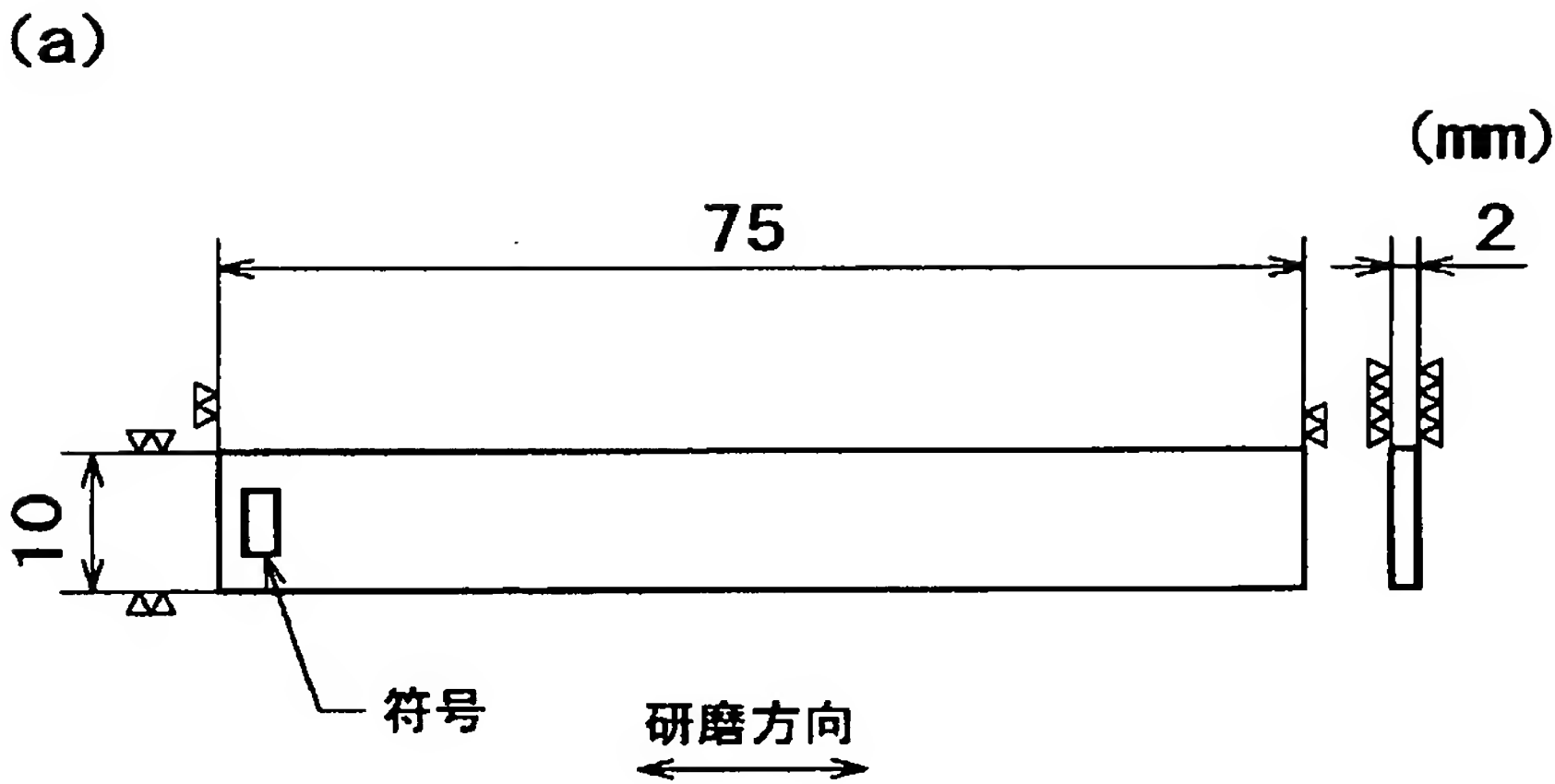
が100(mJ/m²)以上であることを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

- [7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のオーステナイト系ステンレス鋼からなる鋼片を、1000℃～1150℃で溶体化処理を施すことを特徴とするステンレス鋼の製造方法。

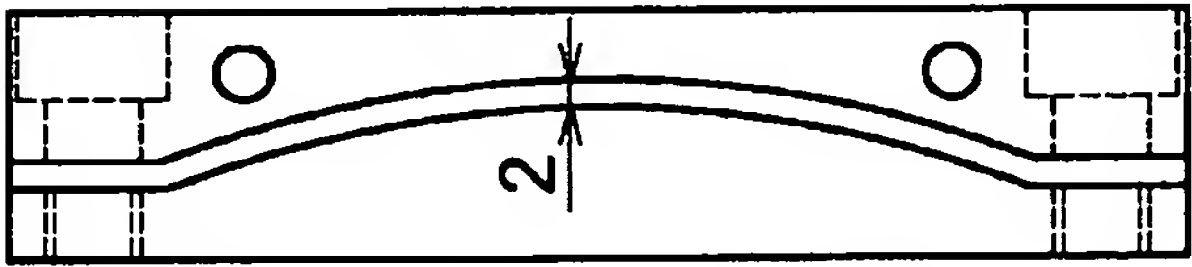
- [8] 請求項1～6のいずれか1項に記載のオーステナイト系ステンレス鋼からなる鋼片に、1000℃～1150℃で溶体化処理後、10～30%の冷間加工を施し、その後に600℃～800℃で1～50時間の炭化物粒界析出熱処理を施すことを特徴とするステンレス鋼の製造方法。
- [9] 請求項1～6のいずれか1項に記載のオーステナイト系ステンレス鋼からなることを特徴とする原子炉内構造物。
- [10] 請求項1～6のいずれか1項に記載のオーステナイト系ステンレス鋼からなることを特徴とする原子炉用配管。
- [11] 請求項7又は8に記載の製造方法により得られたステンレス鋼からなることを特徴とする原子炉内構造物。
- [12] 請求項7又は8に記載の製造方法により得られたステンレス鋼からなることを特徴とする原子炉用配管。

[図1]

FIG.1

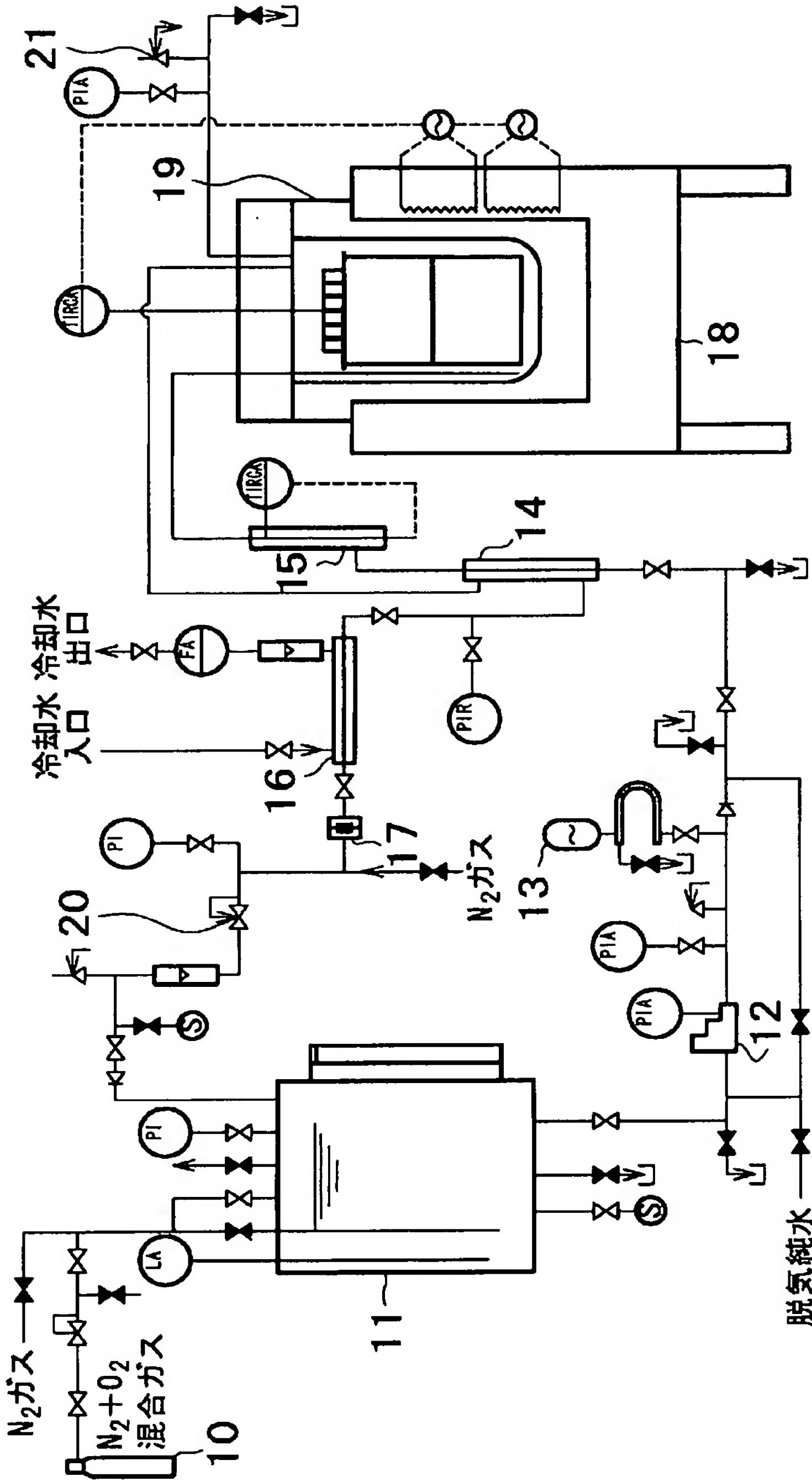


(b)



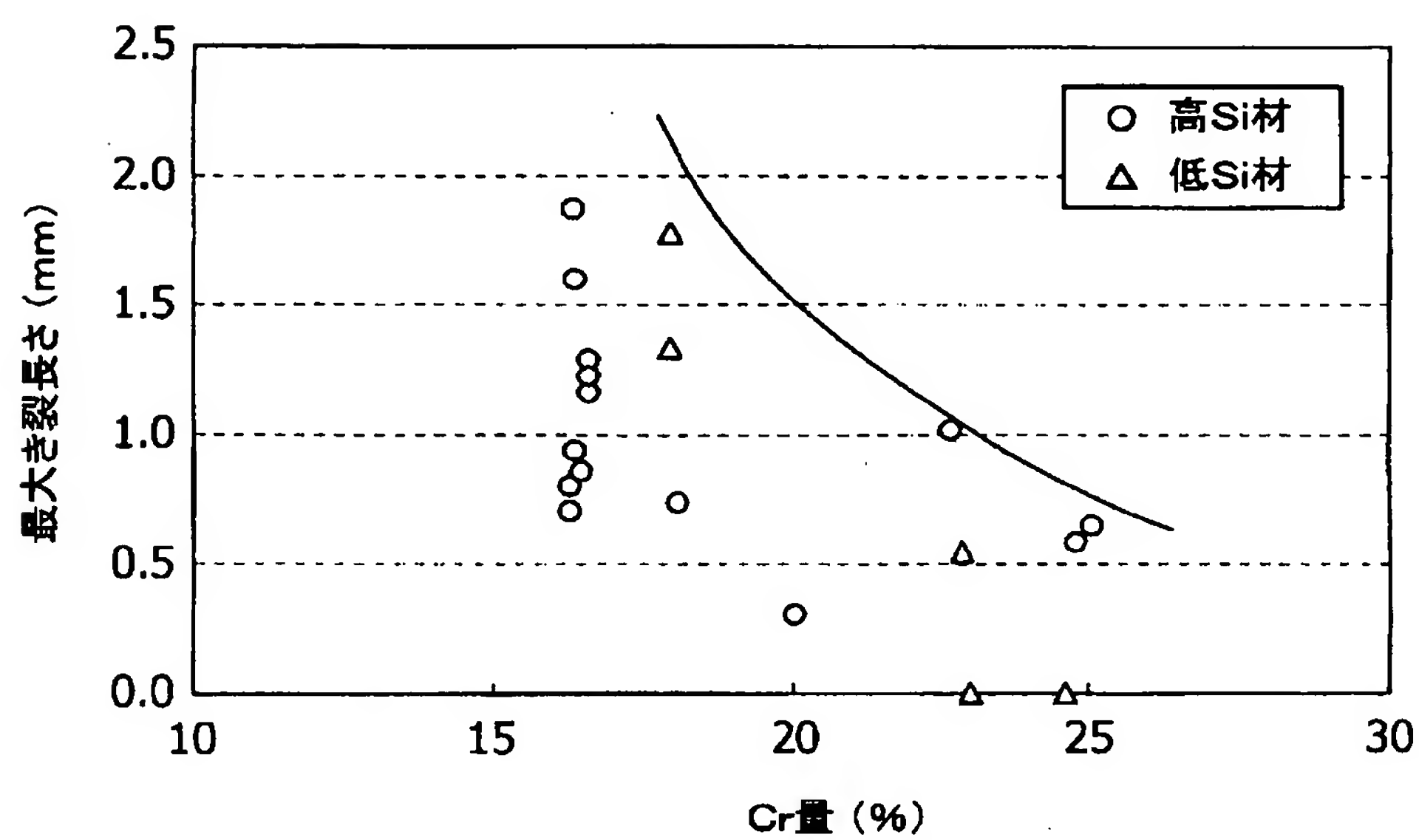
[図2]

FIG.2



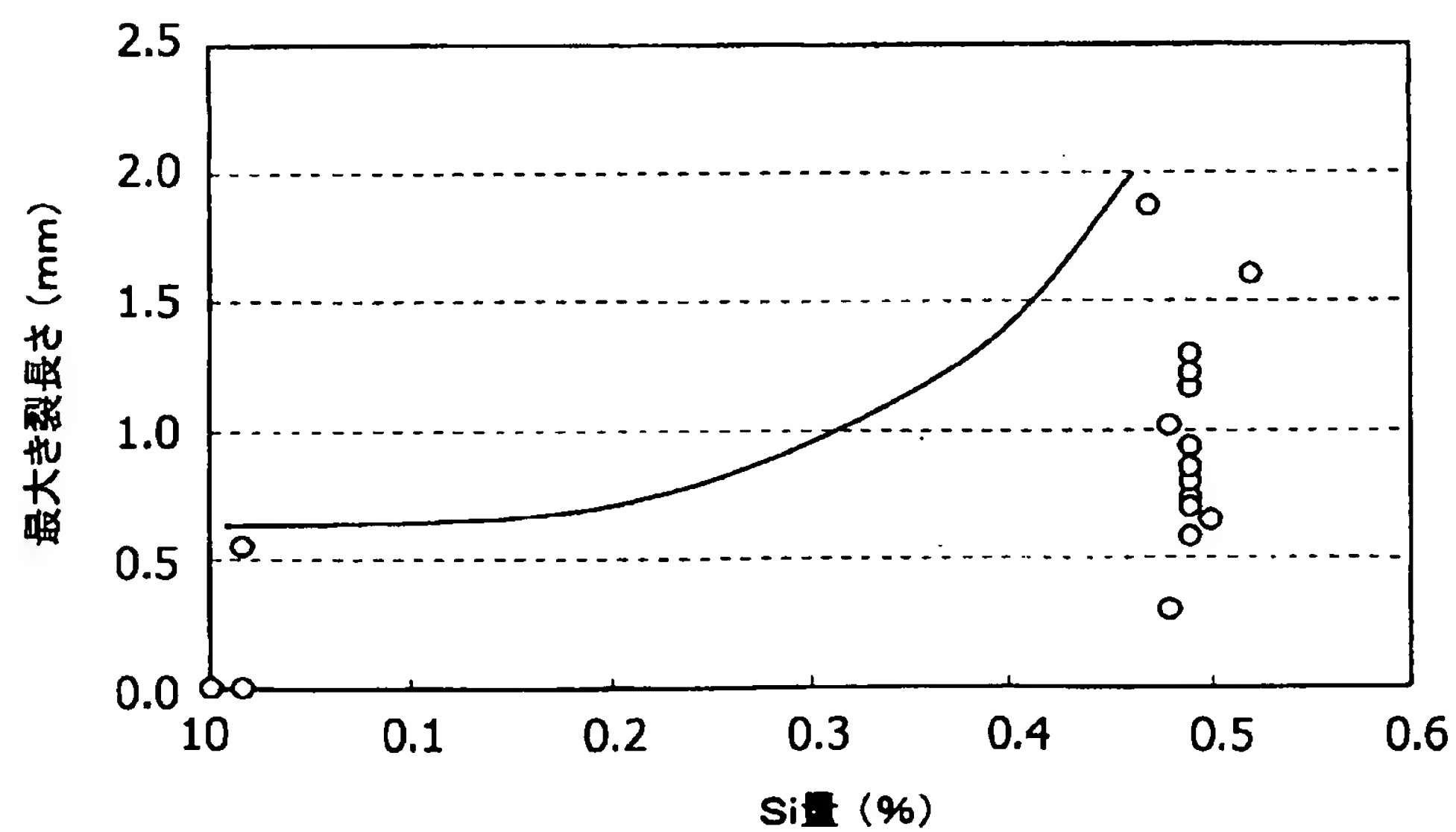
[図3]

FIG.3



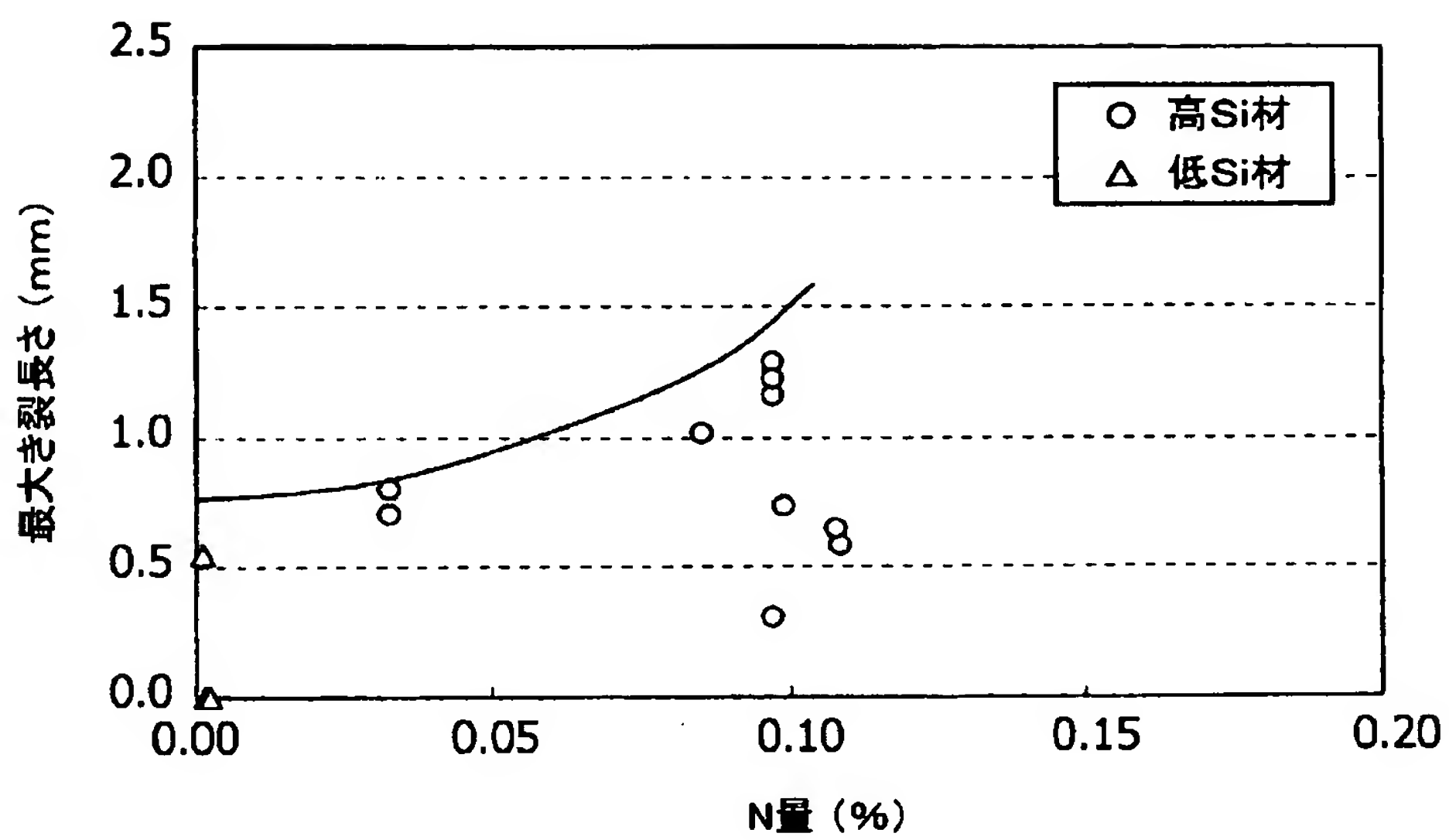
[図4]

FIG.4



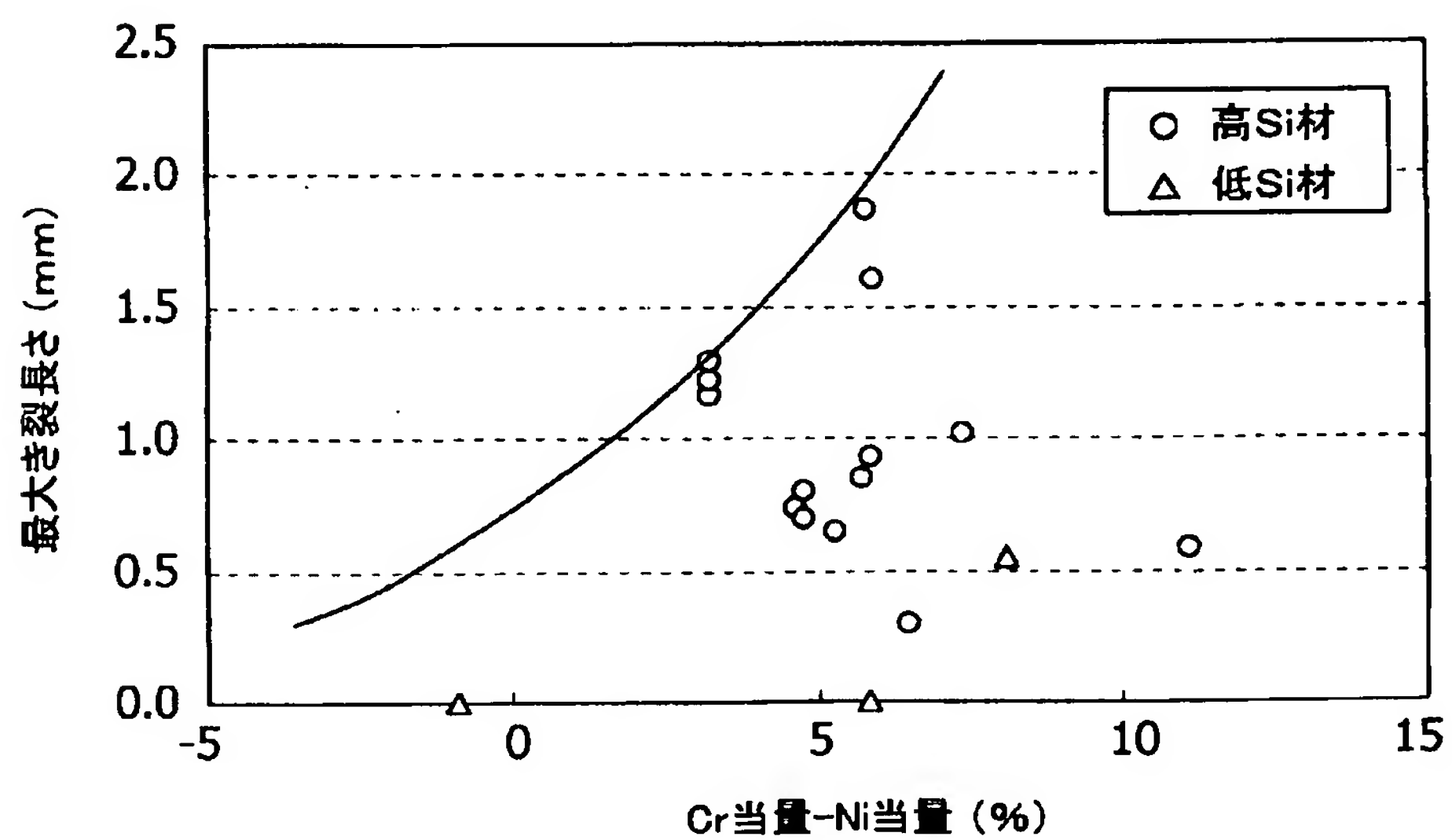
[図5]

FIG.5



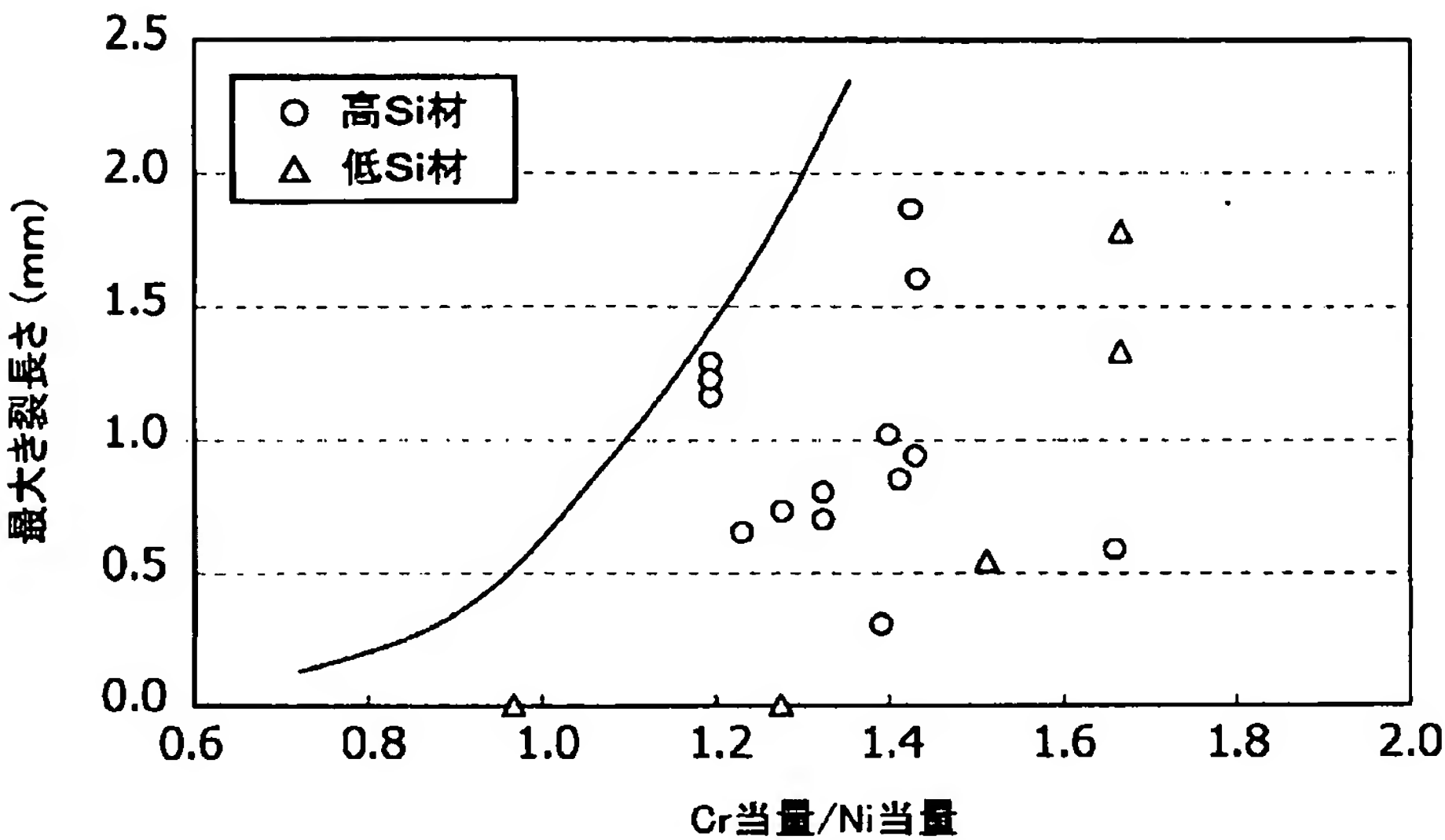
[図6]

FIG.6



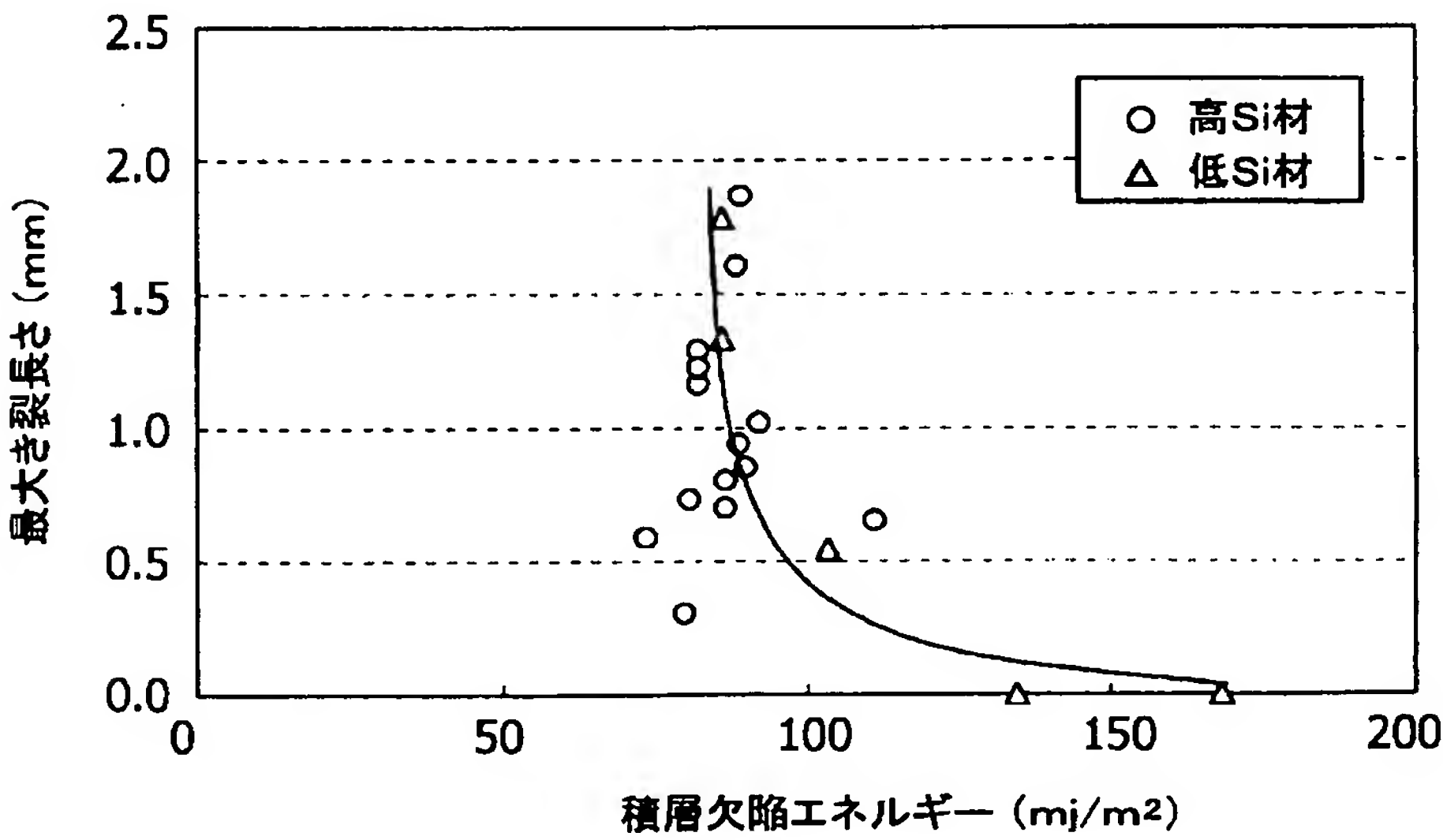
[図7]

FIG.7



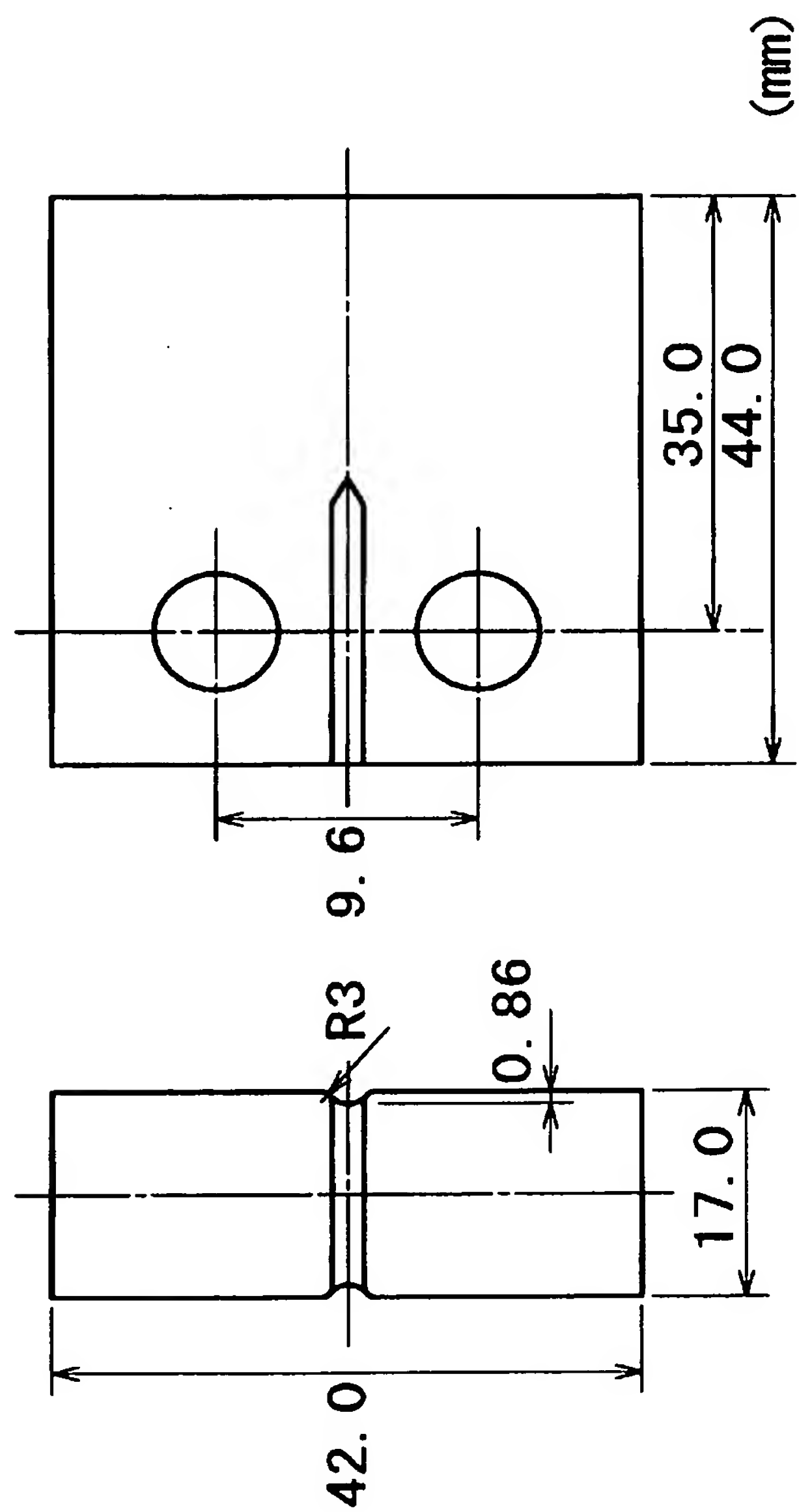
[図8]

FIG.8



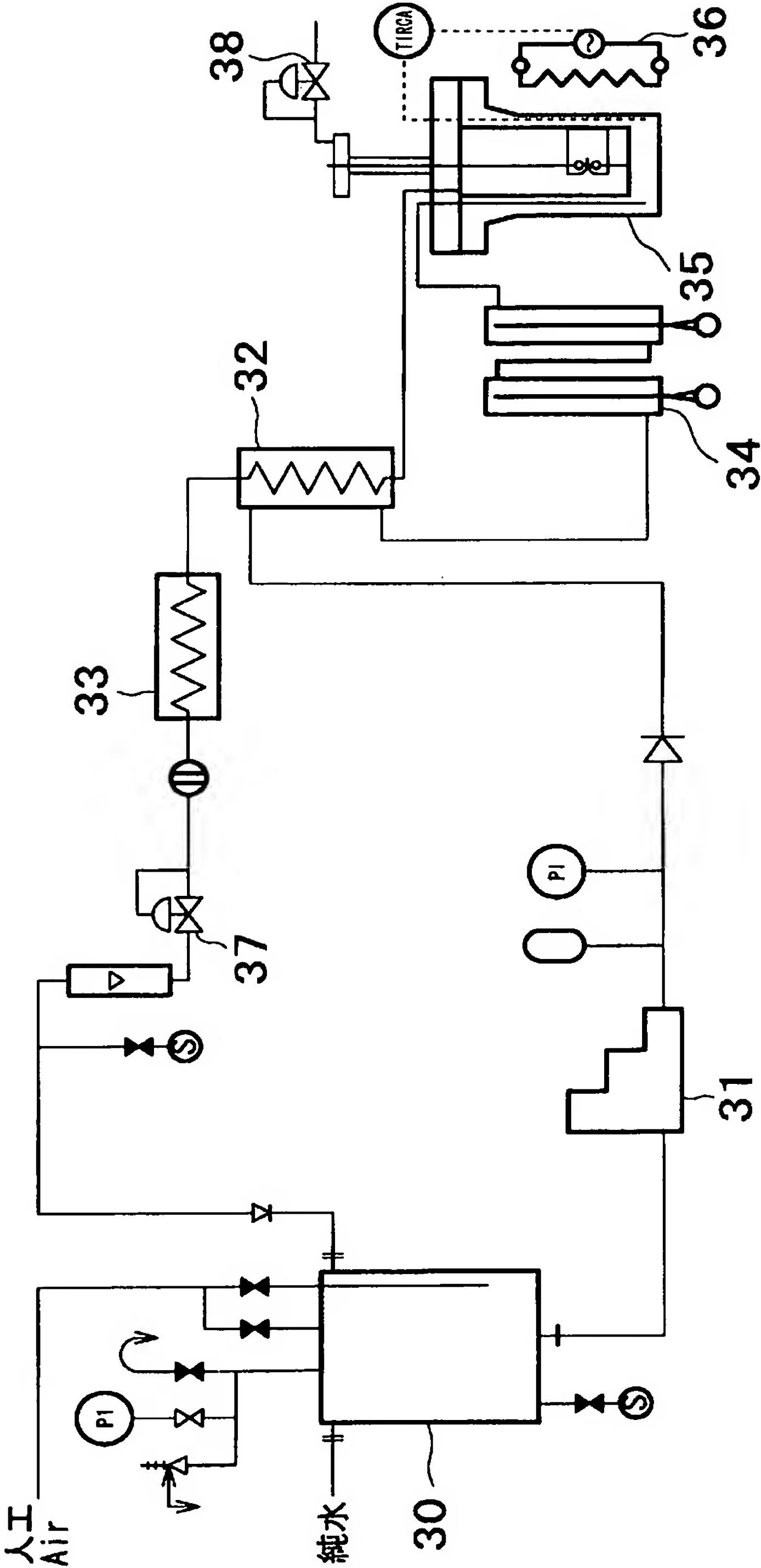
[図9]

FIG.9



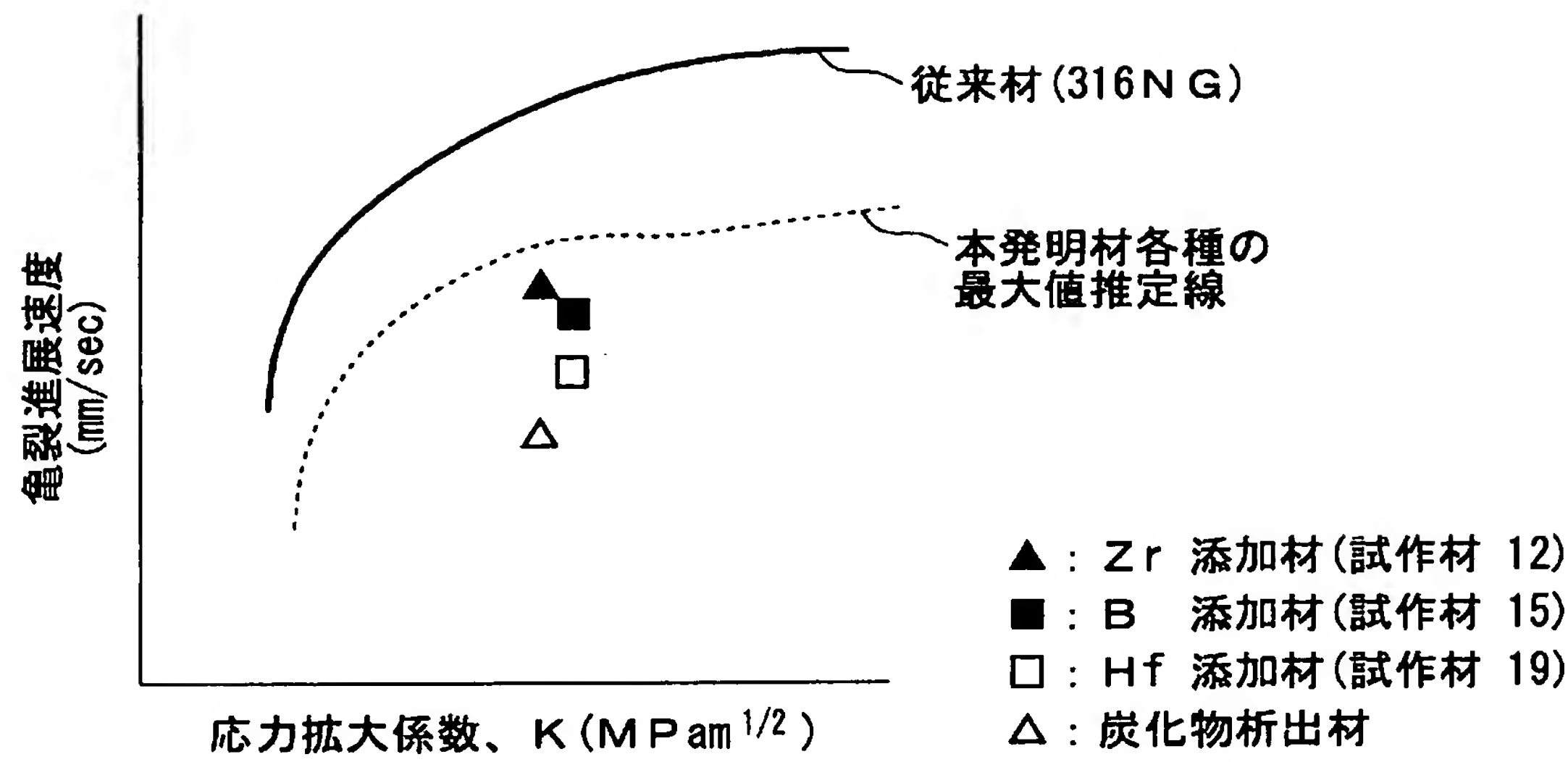
[図10]

FIG.10



[図11]

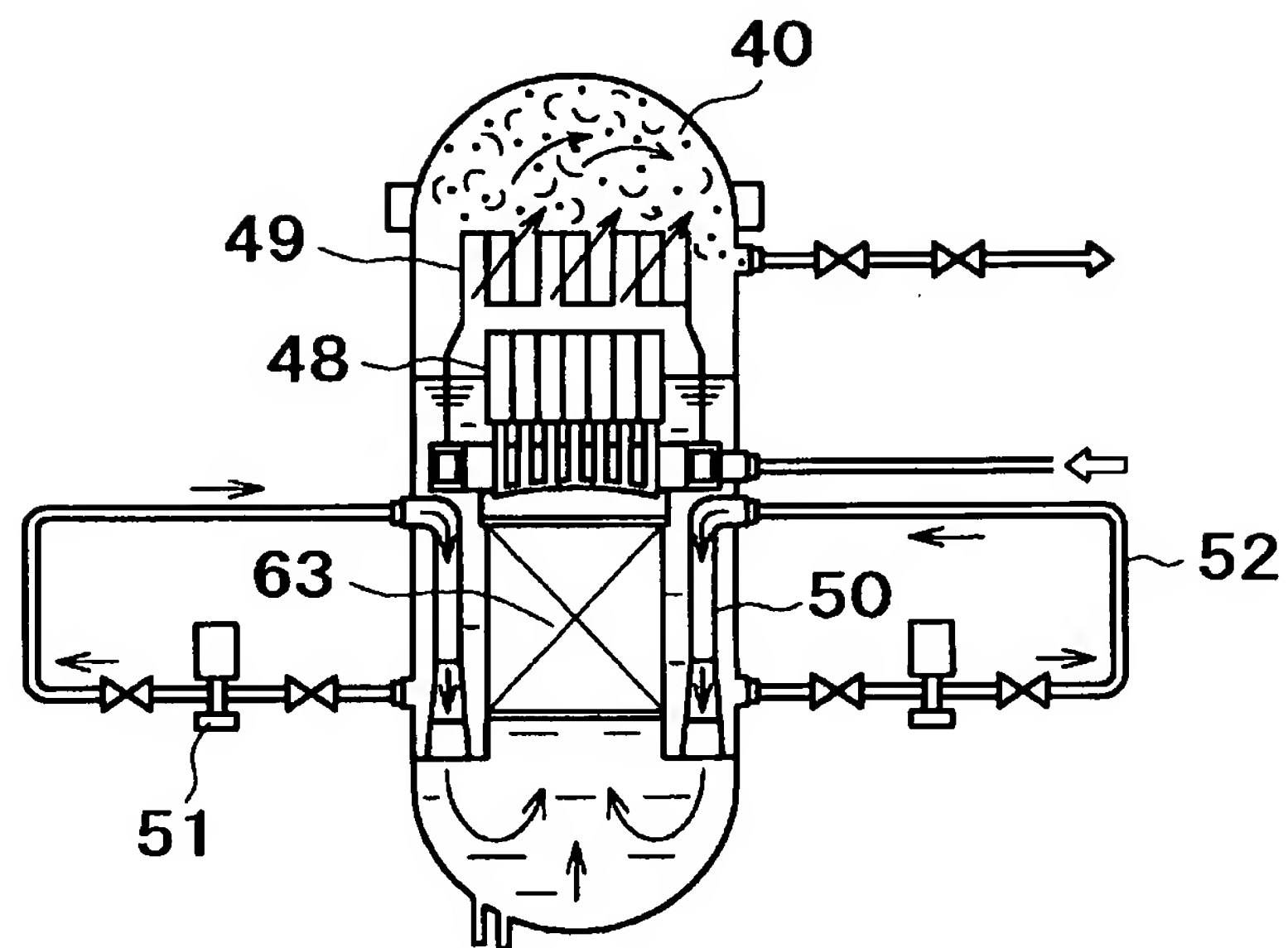
FIG.11



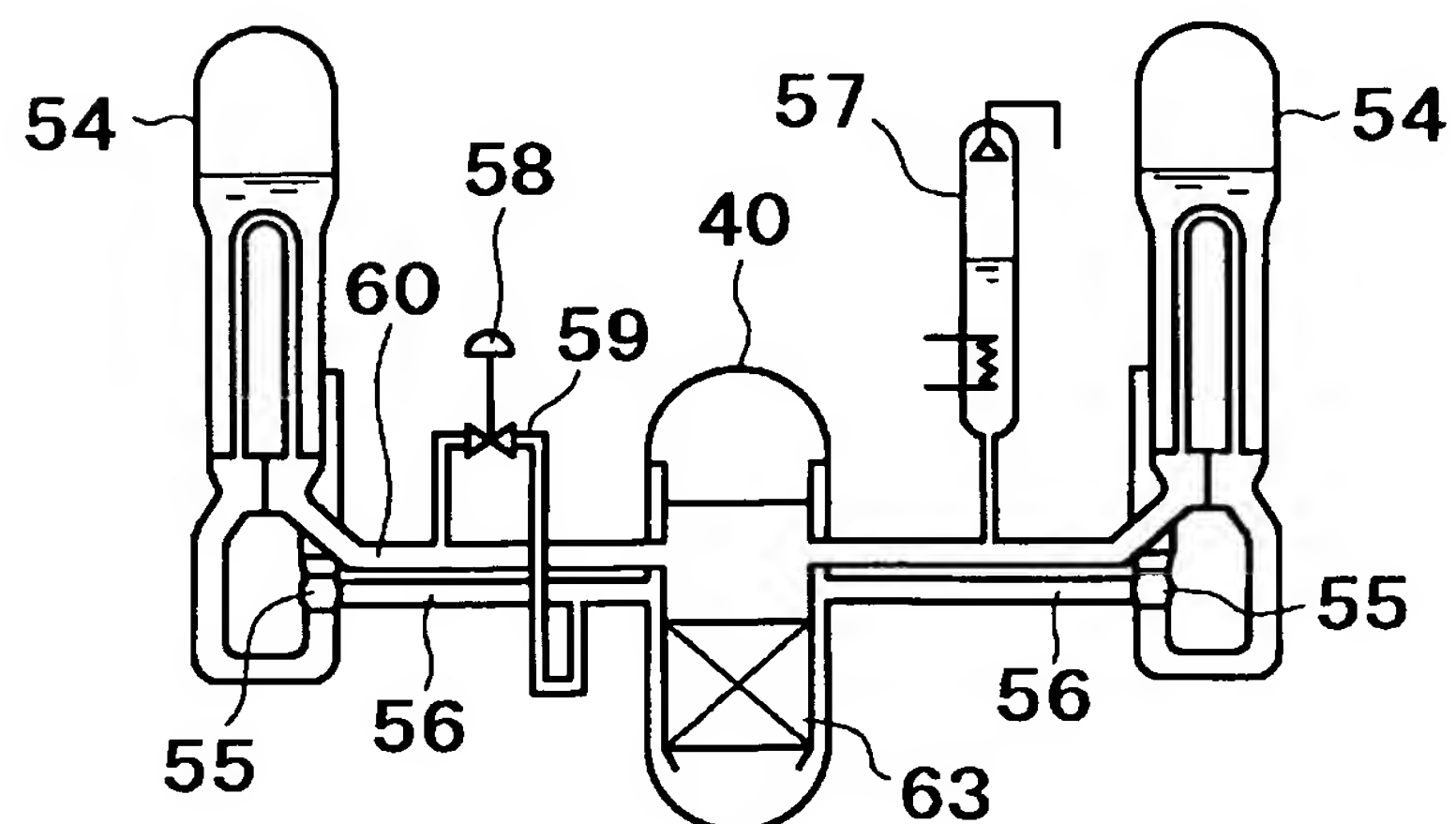
[図12]

FIG.12

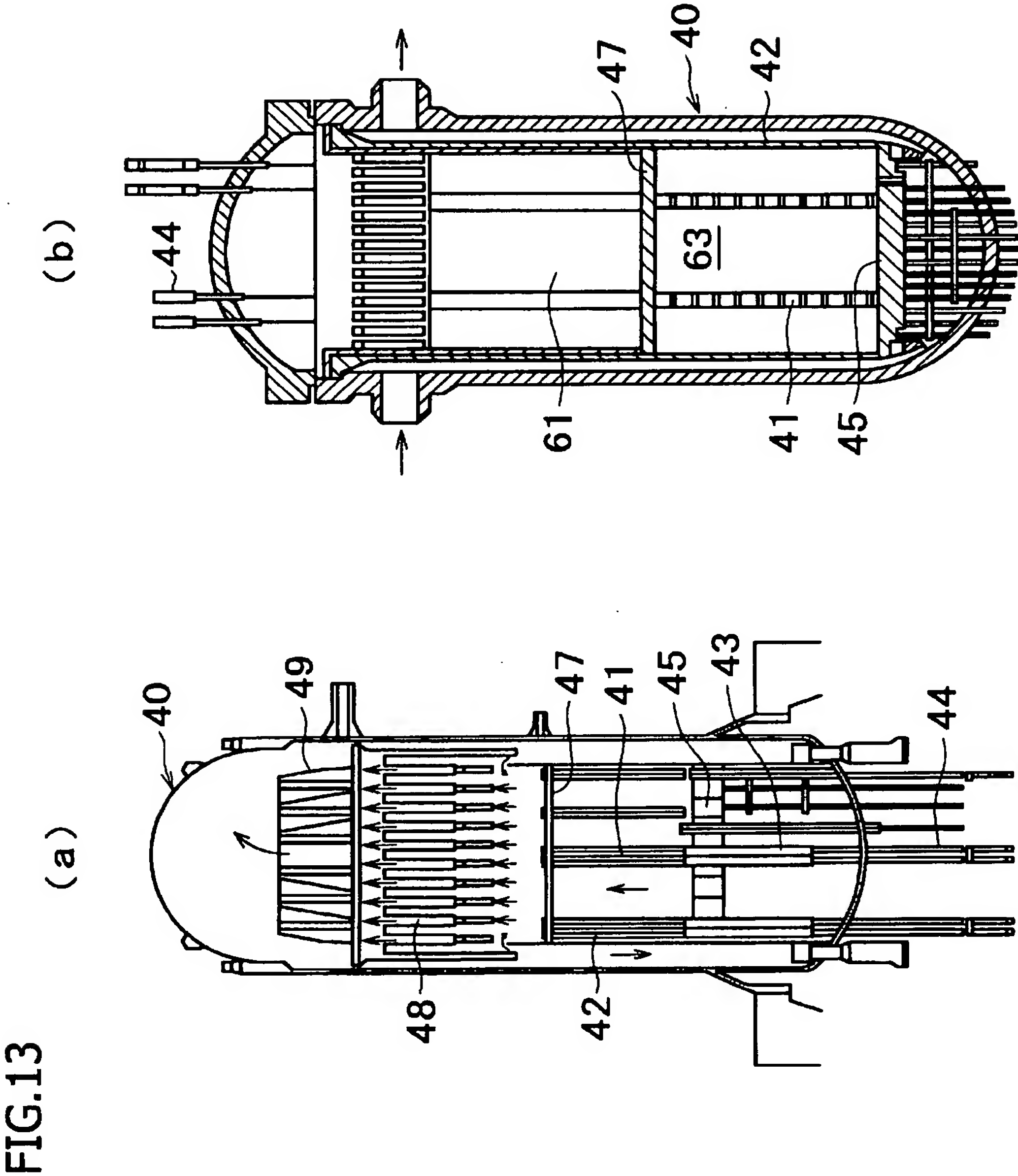
(a)



(b)



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C38/00, 38/58, C21D6/00, 8/00, G21C3/07, 13/08, G21D1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C38/00-38/60, C21D6/00, 8/00, G21C3/07, 13/08, G21D1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-59494 A (Hitachi, Ltd.), 09 March, 1993 (09.03.93), Examples & EP 530725 A1 & US 5316597 A	1, 4, 5, 7, 9-12 2, 3, 6
X Y	JP 7-209485 A (Hitachi, Ltd.), 11 August, 1995 (11.08.95), Examples (Family: none)	1, 4, 5, 7, 9-12 2, 3, 6
Y	JP 2-97651 A (Aichi Steel Works Ltd.), 10 April, 1990 (10.04.90), Page 6, lower right column (Family: none)	2, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2005 (12.04.05)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000274

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-14182 B2 (STOODY DELORO STELLITE, Inc.), 12 March, 1992 (12.03.92), Column 3, line 44 & FR 2573440 A & US 4643767 A & NL 8600208 A & US 4720435 A & GB 2167088 B & CA 1262514 B & SE 463105 B & IT 1188205 B	6
A	JP 54-69516 A (Hitachi, Ltd.), 04 June, 1979 (04.06.79), (Family: none)	8
A	JP 64-9379 B2 (Kobe Steel, Ltd.), 17 February, 1989 (17.02.89), (Family: none)	8